

А. Л. Козловский, Н. Е. Алешова, Т. Ю. Мейримова, Д. И. Шлимас

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОСАЖДЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА Ni-НАНОТРУБОК

В работе рассмотрено получение упорядоченных массивов на основе никеля методом электрохимического осаждения, исследование структурных особенностей и электрических свойств в зависимости от диаметров пор шаблонных матриц. Анализ хроноамперограмм процесса осаждения показал следующее: с увеличением диаметров пор и соответственно пористости шаблонной матрицы, возрастает время осаждения наноструктур. Рентгенодифрактометрическое исследование показало, что полученные образцы однофазны, обладают ГЦК-структурой с параметром кристаллической решетки, отличающимся от эталонного значения. Увеличение диаметра нанотрубок и соответственно проводящей поверхности привело к снижению сопротивления и увеличению проводимости Ni-нанотрубок.

Ключевые слова: нанотехнологии, нанотрубки, трековые мембраны, магнитные нанотрубки, нанопроволоки.

In the article, ordered nickel arrays were obtained by electrochemical deposition, structural and electrical properties depending on the pore diameter of template matrix were studied. Analysis of the deposition chronoamperograms showed the following: increasing diameter of pores and porosity of the template matrix lead to increasing time of nanostructures deposition. X-ray diffraction studies showed that the samples are mono-phase with FCC structure and the crystal lattice parameter different from the reference value. Increasing the diameter of nanotubes and surface conductivity lead to decreasing resistance and the conductivity of Ni-nanotubes was increased.

Keywords: nanotechnology, nanotubes, track membranes, magnetic nanotubes, nanowires

В последние годы растет интерес к упорядоченным искусственным магнитным наноструктурам, обусловленный не только желанием понять фундаментальные свойства этих материалов, но и разнообразие их возможных применений. Такие приложения варьируются от магнитной записи до датчиков и биомagnetизма. Наноразмерные магнитные массивы также являются привлекательными для хранения информации со сверхвысокой плотностью записи информации. Плотность обычной продольной магнитной записи, как правило, меньше, чем 50 Гбит/дюйм², а также ограничена термической нестабильностью. Массивы магнитных наноструктур имеют потенциал для проведения записи до 100 раз больше, чем на существующие запоминающие устройства.

Другим полем чрезвычайно перспективных применений является биомagnetизм: манипулируя магнитными нанопроволоками с помощью магнитных взаимодействий, можно проводить различные исследования. Спектр применения в биомagnetизме включает в себя разделение клеток, биозондирование, а также целый

ряд других терапевтических применений. Наноструктуры также применяются для доставки лекарственных препаратов и генной терапии. Датчики на основе наноструктур имеют лучшее разрешение и чувствительность, высокую эффективность улавливания и быстрое время отклика из-за их большой поверхности для адсорбции и малого времени диффузии. Среди различных исследованных материалов наноструктуры на основе Ni являются привлекательными из-за их превосходных магнитных свойств, высокого уровня намагниченности [1–11].

Одномерные наноструктуры могут быть получены с помощью различных методов, таких как молекулярно-лучевая эпитаксия, нанолитография и электрохимическое осаждение. Электрохимическое осаждение металлов в порах наноразмерных шаблонов является особенно привлекательным потому, что это простой и дешевый способ изготовления больших массивов нанопроволок с монодисперсными диаметрами и длиной. Данный метод обеспечивает возможность адаптировать размер, длину, форму и морфологию материала путем регулирования морфологии шаблона и параметров синтеза, что в свою очередь дает возможность точно определить структуру и магнитные свойства полученных наноструктур. Такие свойства могут потенциально привести к повышению производительности в биоманитных приложениях.

В данной работе рассмотрено получение упорядоченных массивов на основе никеля методом электрохимического осаждения, исследование структурных особенностей и электрических свойств в зависимости от диаметров пор шаблонных матриц.

Экспериментальная часть

Электрохимическое осаждение из растворов электролита проводилось с использованием трековых мембран на основе полиэтилентерефталата типа Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия) с плотностью пор $4,0 \text{ E} + 0,7$, толщиной 12 мкм и диапазоном диаметров от 180 до 380 нм. Облучение ПЭТФ пленки производилось на ускорителе DC-60, ионами криптона с энергией 1,75 МэВ/нуклон. Электроосаждение в треки мембраны проводилось при напряжении 1,5 В в потенциостатическом режиме. Раствор электролита: $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (100,14 г/л), H_3BO_3 (45 г/л), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (1,5 г/л).

Осуществление контроля в ходе процесса осаждения происходило при помощи мультиметра «Agilent 34410A» методом хроноамперометрии. Исследование структуры и размерности полученных нанотрубок проводилось с использованием растрового электронного микроскопа «Hitachi TM3030» с системой микроанализа «Bruker XFlash MIN SVE» при ускоряющем напряжении 15 кВ. После удаления полимерного шаблона проводили структурный анализ на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100 с ускоряющим напряжением 100 кВ.

Рентгенодифрактометрические исследования проведены на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием излучения рентгеновской трубки с Cu-анодом

и графитового монохроматора на дифрагированном пучке. Режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов $20 \dots 100^\circ 2\theta$, шаг $0,02^\circ 2\theta$. Съемка велась с накоплением, т. е. время измерения в каждой точке > 1 с.

Для измерения вольтамперных характеристик использовался источник тока НР 66312А и амперметр Agilent 34401А.

Результаты и обсуждение

Для определения зависимости структурных особенностей от диаметров пор была выбрана шаблонная матрица на основе полиэтилентерефталата с плотностью пор $4,0 \text{ E} + 0,7$ пор/см², толщиной 12 мкм. После облучения шаблонные матрицы были подвержены двухстороннему химическому травлению в растворе 2 М NaOH при температуре $85,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$ и последующей обработке в растворах нейтрализации: 1,0 % раствор уксусной кислоты и деионизированной воды. На рис. 1 показан график изменения диаметра пор в зависимости от времени травления.

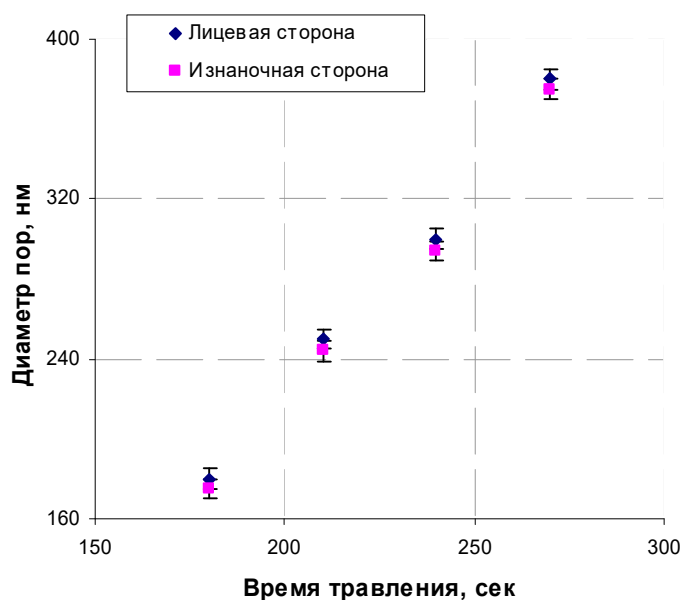


Рис. 1. Изменение диаметра пор по данным РЭМ в зависимости от продолжительности травления.

Для определения зависимости изменения скорости осаждения нанотрубок от диаметра пор в шаблонной матрице электрохимическое осаждение проводилось при напряжении 1,5 В. На рис. 2 представлены хроноамперограммы процесса осаждения.

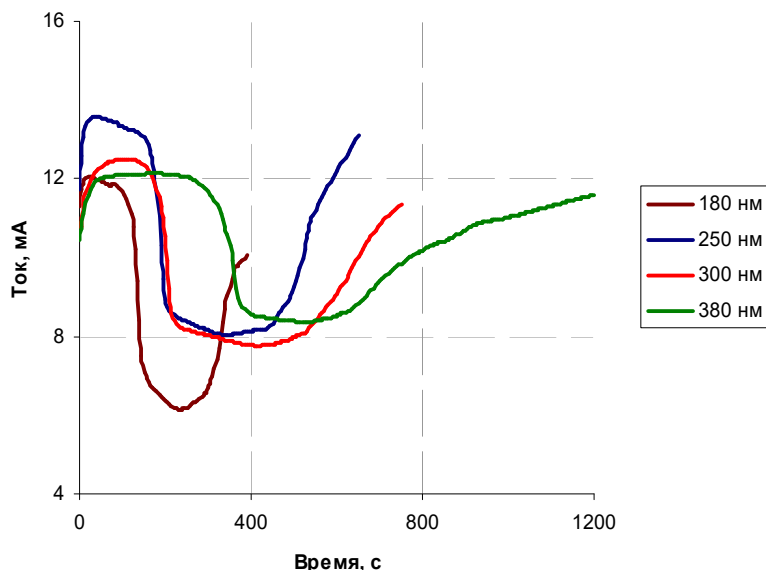


Рис. 2. Хроноамперограммы процесса осаждения нанотрубок с различными диаметрами пор шаблонных матриц

Анализ хроноамперограмм процесса осаждения показал следующее: с увеличением диаметров пор и соответственно пористости шаблонной матрицы (процентное соотношение площади пор к общей площади шаблонной матрицы), возрастает время осаждения наноструктур. Согласно полученным хроноамперограммам, была рассчитана объемная скорость осаждения. Объемная скорость при одинаковом прикладываемом напряжении постоянна и не зависит от увеличения диаметров. Значение константы объемной скорости осаждения позволило контролировать процесс роста наноструктур для заданной пористости шаблонной матрицы.

Анализ РЭМ-снимков полученных нанотрубок, представленных на рис. 3, показал, что высота нанотрубок равна толщине шаблона 12 мкм и диаметры трубок равны диаметрам пор шаблонных матриц.

С использованием метода энергодисперсионного анализа был определен элементный состав исследуемых образцов. Анализ ЭДА спектров, представленных на рис. 4, выявил, что нанотрубки состоят на 99,5 % из никеля, 0,5 % соответствовало примеси золота, которое использовалось в качестве проводящего слоя, напыленного на шаблонную матрицу перед электрохимическим осаждением.

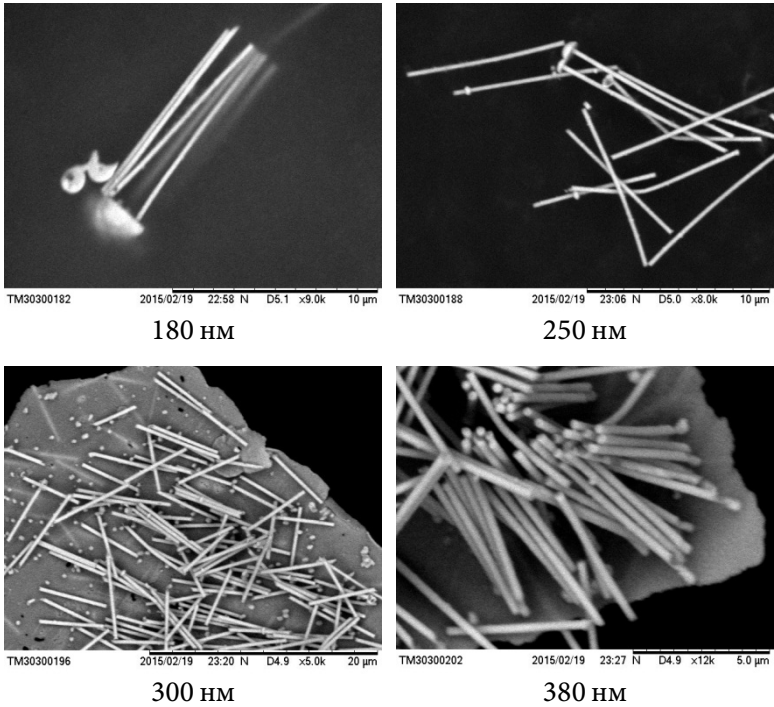


Рис. 3. РЭМ-снимки Ni-нанотрубок

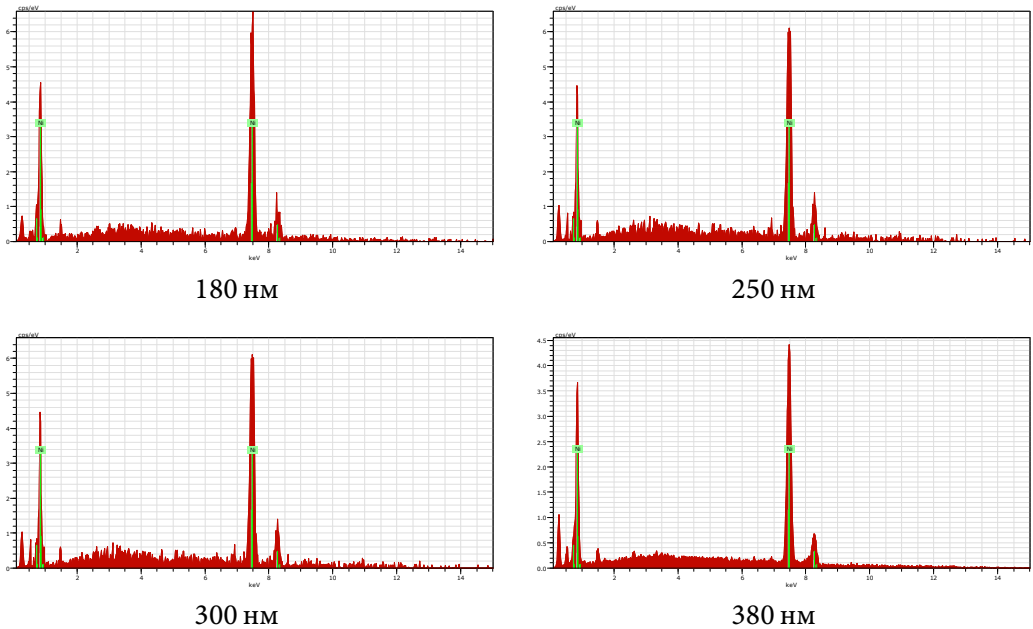


Рис. 4. ЭДА спектры синтезированных Ni-нанотрубок

Также исследование структурных особенностей полученных нанотрубок проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Некоторые ПЭМ-снимки представлены на рис. 5. Как видно из приведенных на рис. 5 микрофотографий, индивидуальные нанотрубки имеют одинаковую размерность по всей длине трубок.

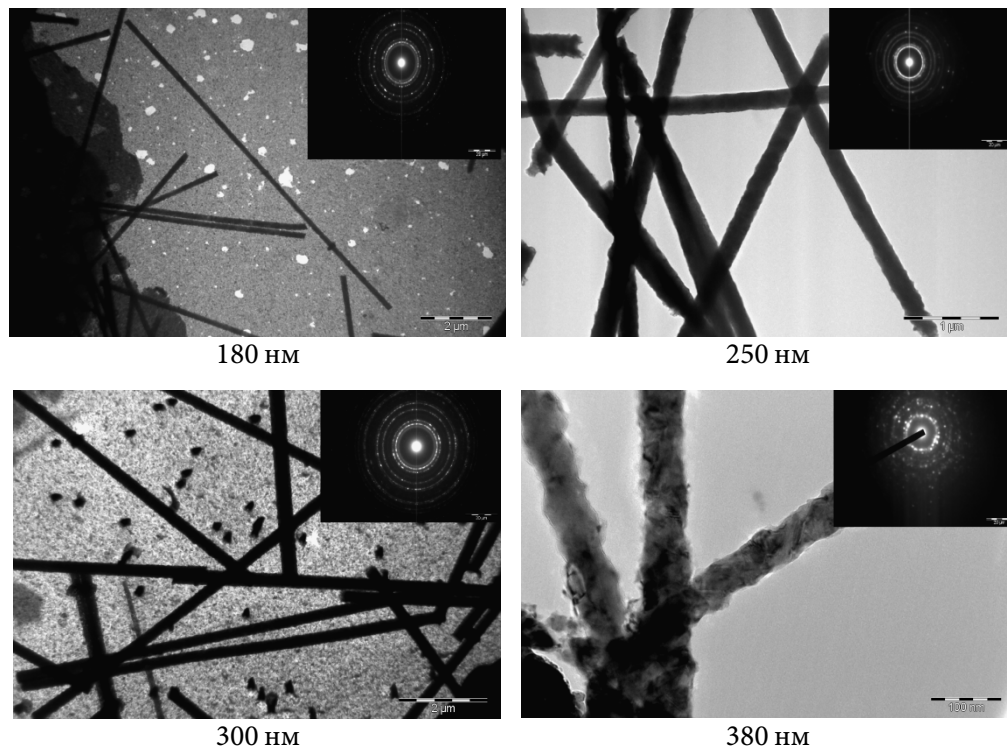


Рис. 5. ПЭМ снимки Ni-нанотрубок

Для выявления кристаллической структуры Ni-нанотрубок было проведено рентгенодифрактометрическое исследование. Дифрактограммы снимались в угловом диапазоне $2\theta = 10...100^\circ$ с шагом $0,03^\circ$ и с накоплением в течение 9 секунд на точку. Рентгенодифрактометрические исследования показали, что полученные образцы однофазны, обладают ГЦК-структурой с параметром кристаллической решетки, отличающимся от эталонного значения. На рис. 6а представлена рентгеновская дифрактограмма исследуемых образцов. Анализ полученных дифрактограмм показал, что с увеличением диаметра нанотрубок возрастает интенсивность второго пика ($\approx 52^\circ$), что привело к увеличению параметра кристаллической решетки. Изменение величины параметра кристаллической решетки a в зависимости от диаметра нанотрубок приведено на рис. 6б.

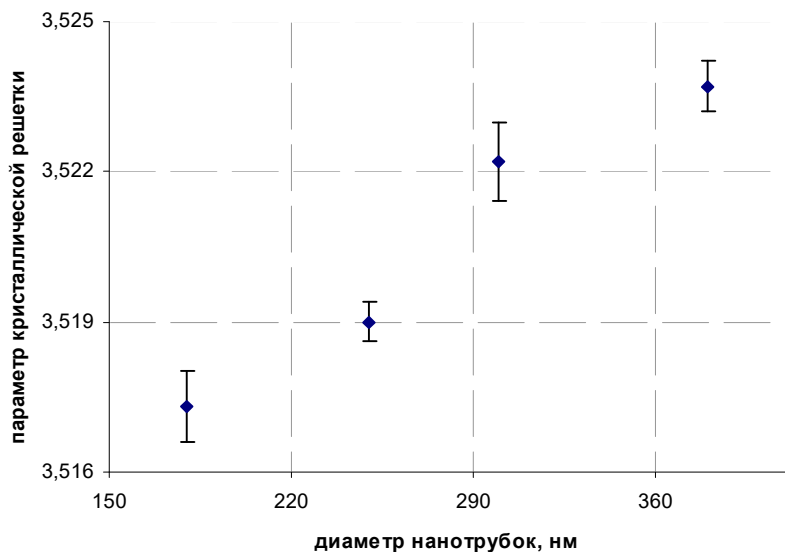
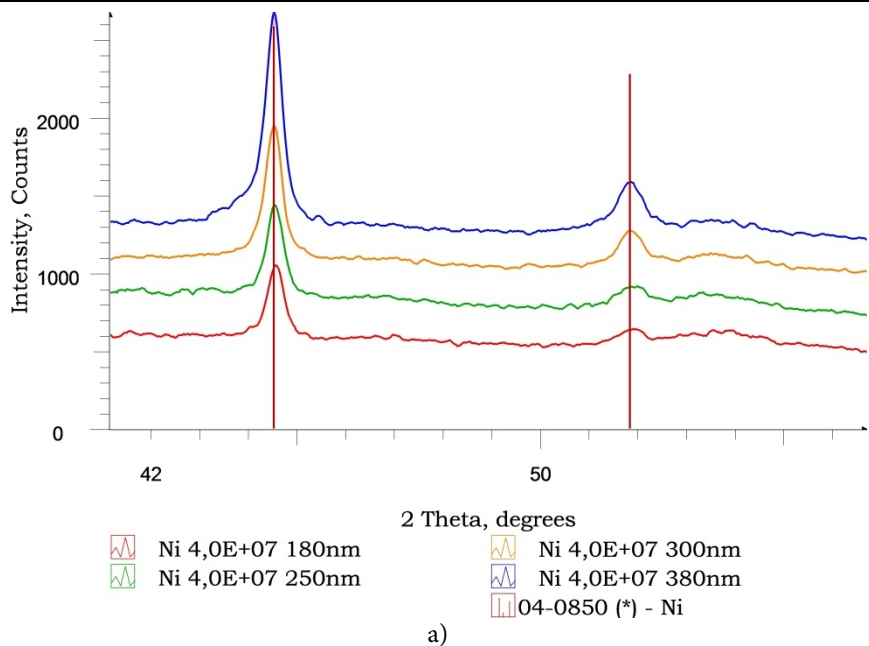


Рис. 6. а) — дифрактограмма Ni-нанотрубок; б) — график зависимости изменения параметра кристаллической решетки от диаметра Ni-нанотрубок

В таблице приведены рентгенометрические данные исследуемых образцов, результаты расчетов средних размеров кристаллитов по уравнению Шерера.

Рентгенометрические данные исследуемых образцов, результаты расчетов средних размеров кристаллитов по уравнению Шерера

Диаметр нанотрубок, нм	Параметры ячейки образца	2θ , градусы	FWHM	L, нм
180	Фаза ГЦК-Ni: $a = (3,5173 \pm 0,0007) \text{ \AA}$	44,559	0,402	28,97
		51,930	0,654	20,58
		$L_{\text{средн}} = 24,77 \text{ нм}$		
250	Фаза ГЦК-Ni: $a = (3,5190 \pm 0,0004) \text{ \AA}$	44,540	0,398	29,25
		52,020	0,719	18,75
		$L_{\text{средн}} = 24,00 \text{ нм}$		
300	Фаза ГЦК-Ni: $a = (3,5222 \pm 0,0008) \text{ \AA}$	44,517	0,400	29,09
		51,885	0,581	23,14
		$L_{\text{средн}} = 26,11 \text{ нм}$		
380	Фаза ГЦК-Ni: $a = (3,5237 \pm 0,0005) \text{ \AA}$	44,523	0,402	28,95
		51,861	0,584	23,01
		$L_{\text{средн}} = 25,98 \text{ нм}$		

Форма проводящей электрический ток поверхности важна, т. к. оказывает влияние на свойства дисперсии. В отношении формы возможны многочисленные варианты. Форма проводящих электрический ток частиц может быть, например, игольчатая, цилиндрическая, пластинчатая, трубчатая или шаровидная. Это идеализированные формы частиц, причем фактическая форма, обусловленная изготовлением, более или менее сильно отклоняется от них. В данной работе исследовалась проводящая поверхность в форме массива идентичных полых цилиндров. Результаты изменения сопротивления представлены на рис. 7. Как видно из графика, увеличение диаметра нанотрубок и соответственно проводящей поверхности ведет к снижению сопротивления и увеличению проводимости Ni-нанотрубок.

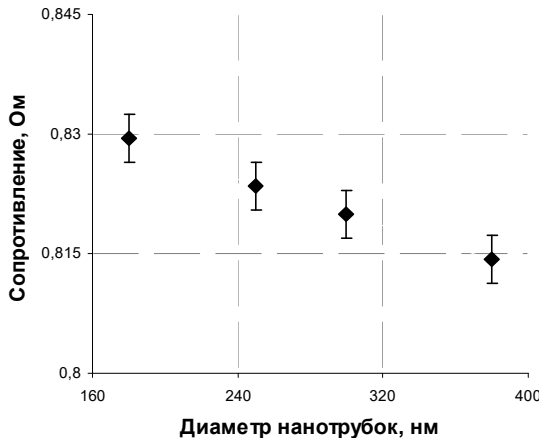


Рис. 7. Зависимость изменения сопротивления от увеличения диаметра Ni-нанотрубок

Заключение

В данной работе рассмотрено получение упорядоченных массивов на основе никеля методом электрохимического осаждения, исследование структурных особенностей и электрических свойств в зависимости от диаметров пор шаблонных матриц. Для изучения характеристик полученных Ni-нанотрубок были использованы методы РЭМ, ПЭМ, ЭДА, РСА. Анализ хроноамперограмм процесса осаждения показал следующее: с увеличением диаметров пор и соответственно пористости шаблонной матрицы возрастает время осаждения наноструктур. Анализ РЭМ- и ПЭМ-снимков полученных нанотрубок показал, что высота нанотрубок равна толщине шаблона 12 мкм и диаметры трубок равны диаметрам пор шаблонных матриц. Анализ ЭДА спектров выявил, что нанотрубки состоят на 99,5 % из никеля, 0,5 % соответствовало примеси золота, которое использовалось в качестве проводящего слоя, напыленного на шаблонную матрицу перед электрохимическим осаждением. Рентгенодифрактометрические исследования показали, что полученные образцы однофазны, обладают ГЦК-структурой с параметром кристаллической решетки, отличающимся от эталонного значения. Увеличение диаметра нанотрубок и соответственно проводящей поверхности ведет к снижению сопротивления и увеличению проводимости Ni-нанотрубок.

Данная работа была выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки Республики Казахстан, № 45 от 12.02.2015 г.

Литература

1. Hulteen J. C., Martin C. R., Mater J. Chem. V. 7. 1997. P. 1075.
2. Chakarvarti S. K., Vetter J. Radiation Measurements. V. 29. 1998. P. 149–159.
3. Piraux L., Dubous S., Demoustier-Champagne S. Nuclear Instr. Meth. Phys. Res., V. B 131. 1997. P. 357.
4. Fink D., Petrov A. V., Rao V. et al. Rad. Meas. V. 36. 2003. P. 751.
5. Foss C. A., Hornyak G. L., Stockert J. A., Martin C. R. Journal of Physical Chemistry. V. 98. 1994. P. 2963.
6. Martin C. R. Advanced Materials. V. 3. 1991. P. 457.
7. Martin C. R., Parthasarathy R. V., Menon V. Synthetic Metals. V. 55. 1993. P. 1165.
8. Xiang-Zi Li, Xian-Wen Wei, Yin Ye. Materials Letters. V. 63. 2009. P. 578–580.
9. Dionde A., Meier J. P., Doudin B., Anserment J. Ph. Appl. Phys. Letters. 1994. V. 65(23), P. 3019–3021.
10. Sellmyer D. J., Zheng M., Skimski R. Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays. // J. of Phys. Condens. Matter V. 13: R433. 2001.
11. Chien C. L. Granular magnetic solids. // J. Appl. Phys. V. 69. 1991. P. 5267.